

**РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОБЛЕМЫ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА  
РАЦИОНАЛЬНЫМ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА  
Гусейнова М.А.<sup>1</sup>, Гусейнова А.Р.<sup>2</sup> Email: Huseynova1135@scientifictext.ru**

<sup>1</sup>Гусейнова Матанет Ариф кызы - доктор философии по техническим наукам, доцент;

<sup>2</sup>Гусейнова Амина Рауф кызы - научный сотрудник,  
кафедра нефтехимической технологии и промышленной экологии, химико-технологический факультет,  
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
г. Баку, Азербайджанская Республика

**Аннотация:** исследование влияния количества водяного пара, подаваемого в процессе пиролиза, на выход и состав тяжелой смолы. Приведенными исследованиями установлена возможность использования тяжелой смолы пиролиза для производства изоляционных или строительных битумов, в зависимости от количества водяного пара, подаваемого в процессе пиролиза.

На основании проведенных исследований установлены основные параметры процесса термоокислительного уплотнения тяжелой смолы пиролиза:

- сырье – облепеченная смола пиролиза - полученная при мягком режиме пиролиза с подачей в процессе пиролиза водяного пара в количестве 50% масс.

**Ключевые слова:** пиролиз, водяной пар, тяжелая смола пиролиза, битум, продолжительность, расход воздуха, температура.

**DECISION OF ECOLOGICAL PROBLEMS OF PYROLYSIS PROCESS BY  
RATIONAL USE OF PYROLYSIS HEAVY RESIN  
Huseynova M.A.<sup>1</sup>, Huseynova A.R.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Huseynova Matanet Arif qizi - Doctor of Technical Sciences by Philosophy, Associate Professor;

<sup>2</sup>Huseynova Amina Rauf qizi - Research Worker,  
DEPARTMENT OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY AND INDUSTRIAL ECOLOGY,  
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY,  
AZERBAIJAN STATE UNIVERSITY OF OIL AND INDUSTRY.  
BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

**Abstract:** influence of water steam amount, given in pyrolysis process on yield and composition of heavy resin have been researched. In result of conducted research the possibility use of heavy resin of pyrolysis for production of isolation or road bitumen is determined, depending on amount of water steam, given in pyrolysis process.

On base of conducted research the parameters of the thermooxidative consolidation of the heavy resin of pyrolysis resin have been determined: raw material – received by soft regime of pyrolysis by giving in the process the water steam in amount equal 50% mas.

**Keywords:** pyrolysis, water steam, heavy resin of pyrolysis, bitumen, duration, consumption of air, temperature.

УДК 54.058

В связи с развитием промышленности нефтехимического синтеза все больше возрастает спрос на углеводородное сырье и, в частности, на этилен. Поэтому разработка технологии и режима пиролиза, обеспечивающих увеличение выхода газа и содержания в нем этилена, вызывает повышенный интерес. Время пребывания продуктов реакции пиролиза в зоне высоких температур регулируется подачей перегретого пара в трубчатую печь пиролиза, основной целью которой является увеличение и сохранение образовавшихся продуктов распада углеводородов сырья, в частности, этилена. При этом увеличивается выход пиролизного газа и содержание в нем этилена и одновременно выход тяжелой смолы.

Эффективность работы этиленовых производств определяется показателями работы печи, выполняющей роль основного аппарата-реактора.

Известно, что одним из основных факторов процесса пиролиза является время пребывания продуктов реакции в зоне высоких температур. С целью снижения протекания вторичных реакций, приводящих в конечном итоге к образованию коксовых отложений в трубах печи, в последнюю подается перегретый водяной пар. Обычно водяной пар подается в реактор в количестве от 10 – 15% масс. на сырье, но в последнее время этот показатель доходит до 50% масс и выше.

В технологическом процессе пиролиза выход тяжелой смолы составляет 2 – 5% масс. (на сырье) в зависимости от количества подаваемого водяного пара. Но с увеличением количества водяного пара

выход тяжелой смолы снижается, при этом изменяется в ее составе соотношение полициклических ароматических углеводородов, асфальтенов, карбенов и карбоидов также изменяются.

Повышение количества вводимого водяного пара при непрерывной подаче сырья и наличии высокой температуры позволяет удаление из тяжелой смолы пиролиза низкомолекулярных компонентов и уменьшение времени пребывания тяжелой смолы пиролиза в реакционной зоне, т. е. снижает содержание продуктов уплотнения в последней: асфальтенов, карбенов и карбоидов, а также закоксовывание труб печи.

Увеличение количества подаваемого в реактор водяного пара приводит к увеличению содержания этилена в пиролизном газе, а выход тяжелой смолы, являющейся отходом процесса пиролиза снижается. Из литературных источников известны основные направления использования тяжелой смолы пиролиза: получение электродного кокса, пека и гидроизоляционных материалов. Однако, весьма ограничены результаты исследований, посвященных рациональному использованию тяжелой смолы пиролиза получаемой в процессе пиролиза с подачей водяного пара в разном количестве. Для эффективного использования тяжелой смолы пиролиза необходим научно-обоснованный выбор технологии ее переработки, основанной на компонентном составе тяжелых смол полученных при подаче в реакционную зону пиролиза от 10 до 50% водяного пара [3].

Результаты исследования влияния подаваемого в реакционную зону пиролиза водяного пара на компонентный состав тяжелой смолы пиролиза, нужны для правильного выбора технологии производства из последних продуктов нефтепереработки высокого качества, имеющих большую практическую значимость.

В настоящей работе приведены результаты исследований в области разработки и технологии производства битума на основе тяжелых смол пиролиза, полученных при жестком режиме пиролиза с подачей водяного пара в количестве 10 и 10% масс.

Качественные показатели взятых для исследования проб тяжелых смол пиролиза представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические показатели тяжелых смол пиролиза

Наименования	Показатели	
	Тяжелая смола пиролиза	
	С подачей водяного пара, % масс	
	Образец I	Образец II
	50% масс (мягкий)	10% масс (жесткий)
Плотность при 20 <sup>0</sup> С кг/м <sup>3</sup>	1008,2	1112,4
Вязкость при 50 <sup>0</sup> С, мм <sup>2</sup> /с	84,6	90,2
Коксуемость, (по Конрадсону) % масс	19,3	20,4
Компонентный состав % масс		
Карбоиды	0,7-0,8	1,9-2,01
Асфальтены	23,7-23,8	8-21,2
Смолы	0,8-0,9	3,2-3,3
Масла	81,2-81,1	86,0-74,4

Из данных таблицы 1 видно что, высокое содержание полициклических ароматических углеводородов (масел) свидетельствуют о склонности тяжелых смол пиролиза к реакциям уплотнения, конденсации, полимеризации, сополимеризации и окисления, с образованием продуктов со связующими и спекающими свойствами. К этим продуктам относятся, в частности, битумы, используемые в производстве гидроизоляционных, строительных и дорожных покрытий [1, 2]. С этой целью (образцы I и II) тяжелой смолы пиролиза подвергалась окислению на лабораторной установке, при температурах 240, 250, 260<sup>0</sup>С (температура подбиралась с тем, чтобы имело место наименьшего количества отгона головной фракции). Расход воздуха был взят в количестве от 1,5 л/мин на 1 кг сырья, продолжительность – 10 часов.

Первоначально окисление тяжелой смолы пиролиза проводилось при температурах 240-260<sup>0</sup>С, расходе воздухе – 1,5 л/мин и продолжительности 10 час. Результаты исследований сведены в таблицу 2. Из данных таблицы 2 видно, что по истечении 10 часов тяжелая смола пиролиза переходит в пластичное состояние, а после 15 часов температура размягчения полученного окисленного продукта соответствует

45<sup>0</sup>С. Дальнейшее увеличение продолжительности приводит к повышению температуры размягчения продукта, но при этом снижается выход окисленной тяжелой смолы пиролиза, т.е. получен концентрированный продукт за счет окисления, и утяжеления, что подтверждается данными таблицы 2.

Таблица 2. Результаты процесса окисления тяжелых смол пиролиза при различных температурах

ТСП с подачей водяного пара % масс.	Образец	Режим			Материальный баланс окисления, выход % вес			
		Темпера тура, °С	Продолжительность, час	Расход воздуха л/мин/кг сырья	Окисленной смолы	Отгон	Газ + Потери	Темпера тура, размягчения °С
50	I	240	10	1,5	94,8	2,6	2,6	45
		250	10	1,5	94,5	3,0	2,5	53
		260	10	1,5	91,6	4,8	3,6	84
10	II	240	10	1,5	95,0	2,4	2,6	51
		250	10	1,5	94,7	2,8	2,5	62
		260	10	1,5	91,1	3,7	5,2	94

Из данных таблицы видно, что оптимальная температура окисления соответствует 240–250<sup>0</sup>С, при которой получен битум с температурой размягчения 45–53<sup>0</sup>С. Дальнейшее увеличение температуры ухудшает качество полученного битума. Причем, наилучшими показателями качества обладают битумы, полученные тяжелой смолой мягкого режима пиролиза.

На примере образца I нами проводились исследования влияния температуры термоокислительного уплотнения тяжелой смолы мягкого режима пиролиза, результаты которых сведены в таблицу 3.

Таблица 3. Влияние продолжительности окисления на температуру размягчения ТСП (при температуре 240<sup>0</sup>С и расходе воздуха 1,5 л/час)

№ опыта	Продолжительность, час	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Условная вязкость при 100 <sup>0</sup> С усл.град.	Температура размягчения по «КиШ», °С	Материальный баланс окисления, выход % масс			Групповой состав, % масс			
					Смолы	Отгона	Газ+потери	Карбонды	Асфальтены	Смолы	Масла
1	Исходная смола							1,7	30,8	2,3	64,7
2	10			28	88,5	18,0	1,5	-	-	-	-

3	15	1008,2	2,1	45	86,5	13,0	0,5	8,8	82,0	3,2	6,3
4	20	1100,6	43,1	67	82,0	16,6	1,4	-	-	-	-
5	25	1128,0	96,4	78	79,5	16,0	4,5	16,6	76,2	2,3	4,3
6	30	-	-	88	77,13	17,7	5,0	-	-	-	-
7	35	-	-	115	70,0	33,7	6,3	26,0	66,9	2,2	4,0
8	40	-	-	118,5	66,8	30,2	3,0	31,4	62,4	2,0	4,0

Из данных таблицы видно, что максимальная продолжительность процесса окисления в пределах 28-67<sup>0</sup>С соответствует 20 часам при которой температура размягчения находится.

Влияние на процесс окисления тяжелой смолы пиролиза расхода воздуха, проводились при установленной нами температуре 240<sup>0</sup>С, продолжительности окисления 15 часам проводилось при расходе воздуха от 1,0 – 2,5 л/мин/кг сырья.

Результаты исследования сведены в таблицу 4.

При расходе воздуха 1,0 л/мин получается продукт мягкой консистенции, а при расходе воздуха 1,5 л/мин температура размягчения по «КиШ» составляет 28<sup>0</sup>С. Дальнейшее увеличение расхода воздуха до 2,0 и 2,5 л/мин изменяет выход окисленного продукта незначительно, что, несомненно, связано с конструкцией реактора, не обеспечивающего полноту использования кислорода воздуха. Установлено, что учитывая выход окисленного сырья и температуру ее размягчения расход воздуха в количестве - 1,5 л/мин/кг сырья при получении гидроизоляционного покрытия, а для получения битума – 2,0 л/мин.

Таблица 4. Результаты термоокислительного уплотнения тяжелой смолы пиролиза мягкого режима при различном расходе воздуха

Режим воздуха л/кг/сырья	Материальный баланс окисления, выход, % вес				
	Расход воздуха, л/1 кг сырья	Окисленной смолы	Жидких	Газ + Потери	Температура, размягчения <sup>0</sup> С
1,0		97,2	1,6	1,2	38
1,5		94,5	3,0	2,6	28
2,0		89,9	6,2	3,9	45
2,5		89,1	6,7	4,2	60

Таким образом, на основании проведенных исследований установлены основные параметры процесса термоокислительного уплотнения тяжелой смолы пиролиза:

- сырье – облепченная смола пиролиза - полученная при мягком режиме пиролизе с подачей в процесс пиролиза водяного пара в количестве 50% масс;

Полученные результаты показателей качества битумов сопоставляли с требованиями ГОСТов на нефтяные изоляционные битумы на нефтяные строительные битумы.

Таблица 5. Сравнительные показатели качества полученных битумов с требованиями ГОСТов

	Битумы					
	Изоляционные ГОСТ 9812-74		Строительные ГОСТ 6617-76		Полученные из тяжелой смолы пиролиза	
	БНН-Ш	БНН-Ш	БН- 50/50	БН- 70/30	мягкого	жесткого
Температура размягчения <sup>0</sup> С не ниже	28	65	50	70	28-67	28-50

Растяжимость при 25 <sup>0</sup> С, см, не менее	6	4	40	3	6-4	3
Глубина проникания иглы, 0,1 мм при 25 <sup>0</sup> С	20-30	30-50	41-60	21-40	20-40	16-20
* получен после 20 часов окисления						

Из данных таблицы видно, что битум, полученный из ТСП (мягкого режима) по своим качествам отвечает требованиям стандарта на битумы изоляционные, а битум, полученный из ТСП (жесткого режима) отвечает требованиям ГОСТ на строительные битумы только по температуре размягчения. Очевидно, такие показатели как растяжимость, и глубина проникания иглы ввиду большого содержания карбоидов не отвечают требованиям ГОСТ на указанные марки битумов.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что тяжелая смола пиролиза бензина мягкого режима может быть использована как сырье для производства нефтяного битума, что расширит технологические возможности переработки тяжелой смолы пиролиза, являющейся до настоящего времени отходом производства.

#### *Список литературы / References*

1. Грудников И.Б. Производство нефтяных битума. Из-во Химия, Москва, 1988. С. 48-60.
2. Грудников И.Б. Современная технология производства окисленных битумов. М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1980. С. 54.
3. Гусейнова А.Р., Абдуллаева М.Я. Основные пути использования тяжелой смолы пиролиза журнал теория и практика Современной науки. Москва, 2012. С. 194-196.